

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
[First Hit](#)

☐ [Generate Collection](#)

L27: Entry 3 of 3

File: DWPI

May 27, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-176466
DERWENT-WEEK: 199222
COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Silver@ catalyst for formaldehyde mfr. stabilised with oxide - to prevent sintering and deactivation even at high reaction temp.

INVENTOR: CLAUS, G ; HAUSSELT, J ; WEISE, W ; WOLMER, R

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
DEGUSSA AG	DEGS

PRIORITY-DATA: 1990DE-4036897 (November 20, 1990)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> EP 486777 A1	May 27, 1992	G	005	C07C045/38
<input type="checkbox"/> DE 4132268 C	July 16, 1992		003	B01J023/50

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

CITED-DOCUMENTS: 2.Jnl.Ref ; FR 2306011 ; GB 2121787 ; PL 122783 ; US 1937381 ; US 2005645

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 486777A1	September 3, 1991	1991EP-0114786	
DE 4132268C	September 27, 1991	1991DE-4132268	

INT-CL (IPC): B01J 23/50; C07C 45/38; C07C 47/055

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 486777A

BASIC-ABSTRACT:

Particulate Ag catalyst for HCHO synthesis consists of 90-99.99 (wt.%) Ag, 0.5% Pd, Au, Pt, Re, Rh, Ru and/or Ir and 0.01-5% oxide(s), which is thermodynamically stable under reducing reaction conditions and is dispersed finely and homogeneously in the Ag. Pref the oxide is CaO, BaO, CeO₂, TiO₂, HfO₂ or esp. MgO, SiO₂, ZrO₂, Y₂O₃ and/or Al₂O₃. The catalyst is produced by mixing the Ag (alloy) and oxide powders, cold isostatic pressing, sintering and machining to turnings; or by

melting Ag alloys contg. the required amts. of oxide-forming metals, atomising to powder and oxidising internally the powder particles at an O₂ partial pressure of 0.1-1 MPa.

ADVANTAGE - The catalyst is suitable for long-term operation at reaction temps. of 650-750degC without sintering and hence reducing its stability or the yield.

In an example a catalyst was prepd. by mixing Ag powder with 2% Al₂O₃ powder, cold isostatic pressing and sintering in air at 700degC, then machining to turnings with lengths of ca. 0.5-10 mm. 16 kg of this catalyst were used in HCHO mfr. at (A) 710-720, (B) 690, (C) 570degC and a charge of 1200 m³/m². For a control (D), 35 kg crystalline Ag were used at 620degC and 1100 m³/m². The yield was (A) 90.4, (B) 89.7, (C) 89.0 (D) 90.2% HCHO and (A) 0.0076, (B) 0.0106, (C) 0.0130, (D) 0.066% HCOOH. The stabilised catalyst did not sinter, even at 720-750degC, and its lifetime was 4 times that of the control, without loss of yield, whilst the formation of undesirable HCOOH was negligible

ABSTRACTED-PUB-NO:

DE 4132268C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Silver catalyst (I) in particulate form, comprises 90-99.99 wt.% silver and 0-5 wt.% palladium, gold, platinum, rhenium, rhodium, ruthenium and/or iridium. The improvement is that (I) contains 0.01-5 wt.% of one or more oxides of magnesium, calcium, barium, cerium, titanium, zirconium, hafnium, aluminium, tantalum, chromium, manganese, lithium, silicon and yttrium, which are finely and homogeneously dispersed in the silver and which are thermodynamically stable under reducing reaction conditions. (I) is produced (A) by mixing corresp. amts. of oxide powder with silver or silver alloy, pressing to mouldings, sintering below the m.pt. of silver in the air, and chipping off the moulding, or (B) by melting silver alloys with corresp. amts. of the oxide-forming metals and jet-spraying the melt to a powder with internal oxidn. of the powder particles at oxygen partial pressures of 0.1-1 MPa.

USE/ADVANTAGE - New catalyst is esp. useful in the synthesis of formaldehyde and can be operated for long periods at reaction temps. of 650-750 deg.C without the catalyst sintering together.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SILVER@ CATALYST FORMALDEHYDE MANUFACTURE STABILISED OXIDE PREVENT SINTER DEACTIVATE EVEN HIGH REACT TEMPERATURE

ADDL-INDEXING-TERMS:
SILVER

DERWENT-CLASS: A41 E17

CPI-CODES: A01-E09; E10-D01C; E31-P03; E34-B01; E34-C02; E34-D01; E34-D03; E34-E; E35-K02; E35-L; N01; N02-E; N02-F; N03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code
J4 J471 M280 M320 M416 M620 M720 M903 M904 M910
N224 N262 N343 N441 N515
Specific Compounds

00001P

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A212 A220 A256 A313 A422 A539 A540 A672 A758 A940
B114 B701 B712 B720 B831 C108 C550 C730 C800 C801
C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781 M903 M904 Q421
Q620

Specific Compounds

01694U

Markush Compounds

199222-A5501-U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A545 A546 A547 A675 A677 A678 A679 C810 M411 M730
M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0001P ; 1499U ; 1503S ; 1503U ; 1510S ; 1521S ;
1544S ; 1694U ; 1966S ; 1966U ; 5319S ; 5319U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0058 0061 0067 0070 0076 0079 0103 0109 0118 0121 0127 0130 0136 0178
0181 0193 0205 0227 1516 2050 2051 2065 2189 3207 3208

Multipunch Codes: 014 02- 06- 07& 07- 08- 080 09- 10& 15& 17& 17- 18& 18- 180 19&
19- 20& 20- 229 260 263 278 283 343 360 57& 58& 681 689 693 006 006 007 007 007 010
010 011 012 012 013 013 017 018 019 020 022 151 205 205 206 218 320 320

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-080878

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 486 777 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91114786.6**

(51) Int. Cl. 5: **C07C 45/38, B01J 23/50**

(22) Anmeldetag: **03.09.91**

(30) Priorität: **20.11.90 DE 4036897**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.92 Patentblatt 92/22

(64) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(71) Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Claus, Gottfried, Dr.**
Kohlgrubenweg 11
W-5760 Arnsberg(DE)
Erfinder: **Hausseil, Jürgen, Dr. Dipl.-Phys.**
Emeserweg 11
W-8755 Aizenau-Michelbach(DE)
Erfinder: **Welse, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.**
Eckenheimer Landstrasse 146
W-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Wolmer, Roger**
Harmoniessrass 8
W-6450 Hanau 7(DE)

(54) **Silberkatalysator für die Formaldehydsynthese und Verfahren zu seiner Herstellung.**

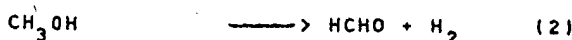
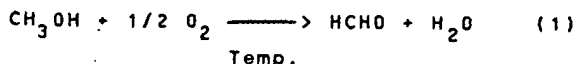
(57) Zur Formaldehydsynthese aus Methanol werden Silberkatalysatoren mit hohen Standzeiten benötigt, die auch bei Reaktionstemperaturen von 750° C nicht zusammensintern. Solche Katalysatoren enthalten neben Silber 0 bis 5 Gew.% eines Edelmetalls und 0,01 bis 5 Gew.% eines unter reduzierenden Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabilen Oxids, das im Silber feindispers und homogen verteilt ist.

EP 0 486 777 A1

Die Erfindung betrifft einen Silberkatalysator in Teilchenform für die Formaldehydsynthese. Außerdem werden Verfahren zu seiner Herstellung angegeben.

Zur Herstellung von Formaldehyd wird in Gegenwart eines Silberkatalysators Methanol mit Luft bei höheren Temperaturen umgesetzt. Als Katalysator wird normalerweise eine Schüttung aus Kristallsilber verwendet, über die das Reaktionsgas geleitet wird. Das Kristallsilber besteht aus Teilchen mit stark unregelmäßiger Oberflächenmorphologie, deren Agglomerate im Teilchengrößenbereich von 0,1-10 mm liegen. Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise bei 550-700°C.

Die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd erfolgt über eine exotherme Reaktion (1) und eine endotherme Reaktion (2).



Das Reaktionsgemisch enthält Sauerstoff und Methanol und wird so eingestellt, daß es sich oberhalb des Explosionsbereiches befindet.

Zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit ist es wünschenswert, den erforderlichen Überschuß an Methanol durch Inertgas oder Wasserdampf zu ersetzen.

Aus dieser gewünschten Betriebsweise resultieren höhere Reaktionstemperaturen am Katalysatormaterial im Bereich von 650 bis 750° C. Bei Verwendung von Kristallsilber als Katalysator führt dies zu einem Zusammensintern der Silberkristalle. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases vermindert, was zu einem ansteigenden Druck im Reaktor führt. Daraus resultiert eine schnelle Minderung des Durchsatzes und die Abnahme der Anlagenleistung. Das Zusammensintern des Kristallsilbers beschränkt den Einsatzbereich des Katalysators auf relativ niedrige Reaktionstemperaturen, wenn ein häufiges Auswechseln des Katalysators vermieden werden soll.

Auch bei normaler Betriebsweise sintert der Katalysator mit zunehmender Einsatzzeit zusammen, so daß auch hier die Lebensdauer des Katalysators durch das Zusammensintern begrenzt wird.

Neben der Verwendung von Silberkristallen als Katalysator ist der Zusatz von Palladium zu Silber bekannt. In der GB-PS 2,121,787 wird ein Silber-Katalysator beschrieben, der bis zu 5 % Palladium enthält.

Palladium führt zu einer Schmelzpunkterhöhung des Silberkatalysators, was eine geringere Tendenz zum Zusammensintern bewirkt.

Eine deutliche Schmelzpunkterhöhung wird aber erst bei höheren Palladium-Gehalten erzielt. Aufgrund des hohen Preises von Palladium wird die Wirtschaftlichkeit vermindert, zudem bewirken zu hohe Palladium-Gehalte im Silber eine reduzierte Selektivität im Vergleich zu reinem Kristallsilber.

Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Silberkatalysator in Teilchenform für die Formaldehydsynthese zu entwickeln, der auch bei Reaktionstemperaturen von 650 bis 750° C langfristig betrieben werden kann, ohne daß er zusammensintert und dadurch die Ausbeute und die Standzeit des Katalysators vermindert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Katalysator aus 90 bis 99,99 Gew.% Silber, 0 bis 5 Gew.% Palladium, Gold, Platin, Rhenium, Rhodium, Ruthenium und/oder Iridium und 0,01 bis 5 Gew.% eines oder mehrerer unter reduzierenden Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabilen, im Silber feindispers und homogen verteilten Oxiden besteht.

Vorzugsweise verwendet man als Oxid eine oder mehrere der Verbindungen Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Bariumoxid, Ceroxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Hafniumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Yttriumoxid. Besonders bewährt haben sich Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliziumdioxid, Yttriumoxid und insbesondere Aluminiumoxid.

Vorzugsweise stellt man diese Katalysatoren dadurch her, daß Silberpulver bzw. Silberlegierungspulver mit den entsprechenden Mengen Oxidpulver gemischt, kaltisostatisch gepreßt und gesintert werden. Anschließend werden die gepressten und gesinterten Formkörper spanabhebend bearbeitet, so daß Späne entstehen, die als Katalysator eingesetzt werden können. Das Sintern erfolgt vorteilhafterweise bei 650 bis 750° C an Luft.

Ein gleichwertiges Herstellungsverfahren besteht darin, daß eine Silberlegierung mit den entsprechenden Mengen eines oder mehrerer der oxidbildenden Elemente geschmolzen und zu Pulver verdunstet wird, das man anschließend bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,1 bis 1 MPa innerlich oxidiert.

Die Dispersion von thermodynamisch stabilen Oxiden im Silber hat den überraschenden Vorteil, daß die

katalytische Wirkung des Silberkatalysators auch bei Gehalten bis 5 Gew.% nicht beeinträchtigt wird. Der erfindungsgemäße Katalysator sintert selbst bei hohen Reaktionstemperaturen von 750° C nicht zusammen und besitzt daher eine hohe Standzeit.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch zu Drähten und Netzen verarbeitet werden.

5 Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. Hergestellt wurde ein Katalysator aus Silber mit 2 Gew.% Aluminiumoxid, indem Silberpulver mit Al_2O_3 -Pulver gemischt, kaltisostatisch gepreßt und bei 700° C an Luft gesintert wurde. Der so erzeugte Bolzen wurde durch Drehen zu Spänen mit Längen von ca. 0,5 bis 10 mm verarbeitet. Die Katalysatorspäne wurden in eine Produktionsanlage eingebaut und unter verschiedenen Betriebsbedingungen
10 getestet. Die Menge des Katalysators betrug 16 kg.

Betriebsweise 1	
Kontakttemperatur	710 - 720° C
Belastung je m ²	1200 m ³
Ausbeute	90,4 %
Ameisensäure %	0,0076.

Betriebsweise 2	
Kontakttemperatur	690° C
Belastung je m ²	1200 m ³
Ausbeute	89,7 %
Ameisensäure %	0,0106.

Betriebsweise 3	
Kontakttemperatur	570° C
Belastung je m ²	1200 m ³
Ausbeute	89,0 %
Ameisensäure %	0,0130.

Für die Beurteilung der erfindungsgemäßen Katalysatoren wurde ein Vergleich mit einem Standard-Katalysator aus Kristallsilber herangezogen.

Dieser wurde unter folgenden Betriebsbedingungen getestet. Die Menge des Standardkatalysators
40 betrug dabei 35 kg:

Kontakttemperatur	620° C
Belastung je m ²	1100 m ³
Ausbeute	90,2 %
Ameisensäure %	0,066.

Der erfindungsgemäße Katalysator sintert auch bei hohen Reaktionstemperaturen von 720 bis 750° C nicht zusammen und zeigt dadurch die vierfache Standzeit im Vergleich zum Standard-Katalysator. Dabei
50 bleiben die Ausbeuten gleich gut. Die Bildung der unerwünschten Ameisensäure erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Katalysator in vernachlässigbaren Mengen.

2. Hergestellt und getestet wurde ein Katalysator der Zusammensetzung 99 % Silber / 1 % Aluminiumoxid. Zunächst wurde eine entsprechende Silber-Aluminium-Legierung unter Vakuum erschmolzen und zu Pulver verdüst. Die Korngröße des verdüsten Pulvers lag größenordnungsmäßig bei 1,0 - 3,0 mm Durchmesser. Das Pulver wurde anschließend bei 800° C unter einem Sauerstoffpartialdruck von 0,4 MPa oxidiert. Der Katalysator wurde in eine Produktionsanlage eingebaut und getestet. Er sinterte nicht
55 zusammen und wies eine weitaus höhere Lebensdauer auf als der Standard-Katalysator.

3. Weitere Katalysatoren wurden in Versuchsanlagen getestet und zeigten positive Ergebnisse. Sie führten zu guten Formaldehydausbeuten und sinterten nicht zusammen. Diese Katalysatoren sind in der

nachfolgenden Tabelle dargestellt.

5

10

15

20

Katalysator	Zusammensetzung	
	[Gew.% Ag]	[Gew.% Oxid]
Silber-Magnesiumoxid	99,5	0,5
	99,0	1,0
	96,0	4,0
Silber-Zirkoniumoxid	99,5	0,5
	99,0	1,0
	96,0	4,0
Silber-Siliziumdioxid	99,5	0,5
	99,0	1,0
	96,0	4,0
Silber-Yttriumoxid	99,5	0,5
	99,0	1,0
	96,0	4,0
Silber-Aluminiumoxid	99,8	0,2
	99,5	0,5
	96,0	4,0

25

Patentansprüche

1. Silberkatalysator in Teilchenform für die Formaldehydsynthese,
dadurch gekennzeichnet,
daß er aus 90 bis 99,99 Gew.% Silber, 0 bis 5 Gew.% Palladium, Gold, Platin, Rhenium, Rhodium,
Ruthenium und/oder Iridium und 0,01 bis 5 Gew.% eines oder mehrerer unter reduzierenden Reaktions-
bedingungen thermodynamisch stabilen, im Silber feindispers und homogen verteilten Oxiden besteht.
2. Silberkatalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß er als Metalloxid Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Bariumoxid, Ceroxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid,
Hafniumoxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und/oder Yttriumoxid enthält.
3. Silberkatalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß er als Oxid Magnesiumoxid, Siliziumdioxid, Zirkoniumoxid, Yttriumoxid und/oder Aluminiumoxid,
enthält.
4. Verfahren zur Herstellung von Silberkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß Silberpulver bzw. Silberlegierungspulver mit entsprechenden Mengen Oxidpulver gemischt, kaltiso-
statisch gepresst, gesintert und der Formkörper zu Spänen spanabhebend bearbeitet wird.
5. Verfahren zur Herstellung von Silberkatalysatoren nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß Silberlegierungen mit den entsprechenden Mengen der oxidbildenden Metalle erschmolzen, zu
Pulver verdüst und die Pulvertelchen bei Sauerstoffpartialdrücken von 0,1 bis 1 MPa innerlich oxidiert
werden.

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 4786

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-2 005 645 (H. A. BOND ET AL.) * Seite 2, Zeile 10 - Zeile 22 *	1-4	C07C45/38 B01J23/50
X	CHIMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 4, Juli 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 29135N, SZUSTAKOWSKI ET AL.: 'MODIFIED SILVER CATALYSTS' * Zusammenfassung * & PL-A-122 783	1-3	
X	CHIMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 17, Oktober 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 167537N, LAZARDY ET AL.: 'OXIDATION OF METHANOL ON THE SURFACES OF MIXED OXIDE-SILVER CATALYSTS, BASED ON SILVER ALLOYS' Seite 615 ; * Zusammenfassung * & GETEROS, KATAL. Bd. 4, Nr. 2, 1979, Seiten 145 - 150; 'AG ALLOYS WITH Y, Mg, AND Al CATALYSED THE OXIDATION OF MeOH TO HCHO.'	1-3	
X	FR-A-2 306 011 (S.A.E.S. GETTERS) * Seite 2, Zeile 23 - Zeile 29 * * Seite 4, Zeile 11 - Zeile 13 *	1,2	C07C B01J
X	US-A-1 937 381 (H. A. BOND ET AL.) * Seite 2, Zeile 94 - Zeile 103 *	1,2	
A, D	GB-A-2 121 787 (MITSUBISHI GAS) * Seite 3, Zeile 13 - Zeile 16 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 19 NOVEMBER 1991	Prüfer KERRES P.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze K : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 91 11 4786